

На правах рукописи

ГУЗАЧЕВ Михаил Александрович

**Экспериментальное исследование вязкости перспективных
жидкометаллических теплоносителей Bi-Pb, Pb-Sn и Ga-In для
ядерной энергетики**

Специальность 01.04.14 – теплофизика и теоретическая теплотехника

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Екатеринбург – 2012

Работа выполнена на кафедре общей физики и естествознания ФГБОУ ВПО «Уральский государственный педагогический университет» г. Екатеринбурга

Научный руководитель –

доктор физико-математических наук,
профессор Попель Пётр Станиславович

Официальные оппоненты –

доктор физико-математических наук,
профессор Ладьянов Владимир
Иванович

кандидат физико-математических наук,
старший научный сотрудник
Ченцов Виктор Павлович

Ведущая организация –

Институт теплофизики УрО РАН, г.Екатеринбург

Защита состоится марта 2012 г. в 15:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.285.02 при ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» в аудитории I главного учебного корпуса по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина».

Отзыв на автореферат в одном экземпляре, заверенный гербовой печатью, просим направить по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», ученому секретарю университета.

Автореферат разослан « » февраля 2012 г.

Ученый секретарь диссертационного
совета Д 212.285.02, д.ф.-м.н, профессор



Пилипенко Г.И.

Общая характеристика работы

Введение

Актуальность темы исследования. Атомные электростанции (АЭС) являются важным компонентом энергетического комплекса любого технологически развитого государства. От их стабильной и безопасной работы зависит функционирование промышленных предприятий и уровень жизни населения. Как известно, большинство АЭС в нашей стране и за рубежом введены в эксплуатацию во второй половине прошлого века, а значит, сегодня многие из реакторов выработали свой ресурс и становятся опасными в аварийном отношении. Аварийные же ситуации на АЭС, в результате которых может разрушиться активная зона реактора и, как следствие, произойти радиоактивное заражение окружающей среды, совершенно не допустимы. Поэтому сегодня стоит задача создания новых реакторов, обладающих повышенной надежностью и улучшенными техническими характеристиками. К этим агрегатам, в первую очередь, можно отнести реакторы на быстрых нейтронах с жидкометаллическим теплоносителем в первичном контуре охлаждения. До сих пор в качестве такого теплоносителя использовался жидкий натрий. Однако его высокая химическая активность и ряд других отрицательных качеств диктуют необходимость поиска новых перспективных жидкометаллических теплоносителей для ядерной энергетики, исследования их теплофизических свойств и создания таблиц справочных данных. Известно, что в критических и нештатных ситуациях температура в активной зоне реактора может изменяться в широких пределах и, в частности, от свойств теплоносителя зависит течение и последствия аварии. Необходимо принимать во внимание возможность как обратимых, так и необратимых структурных переходов в теплоносителе под действием высоких температур, что ранее при проектировании ядерных реакторов не учитывалось. Согласно литературным данным, в качестве перспективных жидкометаллических теплоносителей могут быть использованы расплавы систем Bi-Pb, Pb-Sn и Ga-In и, в первую очередь, их эвтектические композиции.

Вязкость является одним из важнейших теплофизических свойств расплавленных металлов и сплавов. Значения вязкости, полученные в достаточно широком интервале температур, определяют режимы течения

теплоносителя по трубам теплообменных аппаратов. Кроме того, вязкость – свойство, чувствительное к изменениям структуры теплоносителя. В частности, несовпадение температурных зависимостей вязкости, полученных при нагреве и последующем охлаждении (гистерезис вязкости) дает информацию о возможных необратимых изменениях этой структуры и позволяют определить температуры указанных перестроек.

Цель работы и задачи исследования. Целью данной работы было систематическое исследование кинематической вязкости расплавов Bi-Pb, Pb-Sn и Ga-In в широком интервале составов и температур, поиск особенностей на ее температурных и концентрационных зависимостях, связанных со структурными перестройками, и, наконец, составление таблиц справочных данных по вязкости указанных теплоносителей.

В соответствии с этим, перед диссертантом были поставлены следующие основные задачи:

- Модернизировать установку для измерения кинематической вязкости методом, основанным на фиксировании периода и декремента затухания крутильных колебаний цилиндрического тигля с исследуемым расплавом, с целью повышения чувствительности и точности определения фиксируемых величин и снижения трудоемкости измерений.
- Исследовать температурные зависимости кинематической вязкости расплавов Bi-Pb, Pb-Sn и Ga-In в интервале составов от 0 до 100% второго компонента в ходе нагрева образца до 1100°C после его расплавления и в процессе последующего охлаждения.
- Проанализировать полученные зависимости с целью обнаружения признаков необратимых структурных перестроек в исследованных расплавах, определить температуры этих перестроек.
- По результатам, полученным при охлаждении, рассчитать значения вязкости при фиксированных температурах и на их основе построить таблицы справочных данных по вязкости теплоносителей.
- Построить изотермы вязкости гомогенных расплавов, обратив особое внимание на наличие и локализацию их особенностей.
- Определить концентрационные зависимости энергии активации вязкого течения исследованных теплоносителей.

- Дать рекомендации по режимам эксплуатации перспективных теплоносителей в ядерных реакторах нового поколения.

Научная новизна. В диссертационной работе впервые:

- В широком интервале составов и температур исследованы температурные зависимости кинематической вязкости расплавов систем Bi-Pb, Pb-Sn и Ga-In в ходе нагрева образцов после плавления и при последующем охлаждении.
- Для большинства составов обнаружено ветвление температурных зависимостей кинематической вязкости, полученных при нагреве и при последующем охлаждении образцов (гистерезис вязкости).
- По точкам ветвления указанных кривых определены температуры гомогенизации изученных расплавов.
- Построены изотермы вязкости и концентрационные зависимости энергии активации вязкого течения гомогенных расплавов Bi-Pb, Ga-In и Pb-Sn в интервале составов от 0 до 100 % второго компонента.
- Созданы таблицы справочных данных по вязкости указанных перспективных теплоносителей.

Практическая ценность работы.

- Полученные температурные и концентрационные зависимости кинематической вязкости, а также значения энергий активации вязкого течения жидких сплавов Bi-Pb, Pb-Sn и Ga-In могут быть использованы в качестве справочных данных при конструировании и создании ядерных энергетических установок на быстрых нейтронах.
- Определенные экспериментально температуры гомогенизации указанных расплавов важны для определения оптимальных режимов эксплуатации ядерных реакторов.

Защищаемые положения:

- При измерении температурных зависимостей кинематической вязкости расплавов систем Bi-Pb, Pb-Sn и Ga-In в ходе нагрева образцов после плавления до 1100 °С и при последующем охлаждении наблюдается их расхождение, связанное с необратимым переходом расплавов из метастабильного микрогетерогенного состояния, унаследованного от гетерогенного исходного кристаллического образца, в состояние

истинного раствора. Возможность подобного перехода на начальном этапе эксплуатации теплоносителя необходимо принимать во внимание при отработке режимов проведения этого этапа.

- Точки ветвления указанных выше зависимостей определяют температуры перехода расплавов в гомогенное состояние, а по величине их расхождения в гидродинамическом приближении можно оценить объемную долю дисперсных частиц в микрогетерогенных расплавах Bi-Pb и Pb-Sn при различных температурах.
- Температурные зависимости вязкости, полученные при охлаждении исследованных расплавов, с хорошей точностью аппроксимируются экспоненциальными функциями, что свидетельствует о гомогенности системы. Эти зависимости могут быть использованы в качестве справочных данных при конструировании теплообменных аппаратов ЯЭУ.

Личный вклад автора. Для повышения точности определения периода и декремента затухания колебаний и автоматизации проводимых экспериментов автором совместно с Д.А.Ягодиным был модернизирован крутильно-колебательный вискозиметр. Автор лично оптимизировал параметры подвесной системы установки, провел вискозиметрические исследования жидких сплавов систем Bi-Pb, Pb-Sn и Ga-In, оценил погрешность измерений и обработал результаты.

Планирование экспериментов, обсуждение и интерпретация их результатов проводились совместно с научным руководителем и Н.Ю.Константиновой. Основные положения и выводы диссертационной работы сформулированы автором.

Достоверность полученных результатов обеспечивается:

- Использованием апробированных методов вискозиметрии расплавов.
- Повышением точности регистрации периода и декремента затухания колебаний тигля с исследуемым расплавом.
- Корректной оценкой погрешности измерений.
- Воспроизводимостью полученных результатов и обнаруженных эффектов.
- Согласием результатов с имеющимися литературными данными по вязкости жидких металлов и сплавов.

Апробация работы. Результаты, полученные в диссертации, докладывались и обсуждались на следующих Международных и Российских конференциях и семинарах: 14th International Conference on Liquid and Amorphous Metals, Рим, 2010 г.; Межотраслевом семинаре «Тяжелые жидкометаллические теплоносители в быстрых реакторах (Теплофизика-2010)», Обнинск, 2010 г.; X Российском семинаре «Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов», Курган, 2010 г.; XIII Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов», Екатеринбург, 2011 г.; XIV Российской конференции по теплофизическим свойствам веществ, Новосибирск, 2011 г.; VI Российской конференции «Физические свойства металлов и сплавов», Екатеринбург, 2011 г.

Публикации. Основные результаты опубликованы в 12 работах, из них одна статья – в рецензируемом научном журнале, 4 статьи в сборниках трудов перечисленных выше конференций и 7 тезисов конференций. Список публикаций приведен в конце автореферата.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 4 глав, списка литературы из 103 наименований. Она изложена на 110 страницах, содержит 8 таблиц и 34 рисунка.

Содержание работы Во *введении* обосновывается актуальность темы диссертационной работы, её цель, отражены научная новизна и практическая ценность результатов исследования, сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

В *первой главе* обсуждается проблема выбора новых теплоносителей для ядерной энергетики, в частности для реакторов на быстрых нейтронах, признанных перспективными. Среди возможных кандидатов на роль жидкометаллических теплоносителей рассматриваются компоненты и эвтектические сплавы систем Bi-Pb, Pb-Sn и Ga-In. Для проектировщиков ядерных реакторов нужны, по возможности, полные данные об их теплофизических свойствах. Одним из наиболее информативных свойств жидких металлов и сплавов является вязкость. Анализируется информация о строении, особенностях межатомного взаимодействия в расплавах и режимах их течения по трубам теплообменных аппаратов, которая может быть получена в результате измерений вязкости. Приводится анализ имеющихся

данных о вязкости расплавов висмут-свинец, свинец-олово и галлий-индий, выбранных в качестве объектов исследования. Несмотря на то, что основными претендентами на роль теплоносителей являются чистые компоненты или сплавы эвтектической концентрации, становится ясно, что нужно существенно дополнить имеющиеся данные значениями вязкости сплавов других концентраций и, кроме того, максимально расширить температурный интервал измерений, имея в виду возможность нештатных ситуаций при эксплуатации реакторов. Отдельно рассмотрены представления о метастабильной микрогетерогенности расплавов в системах с эвтектическими диаграммами состояния, которая может влиять на режим работы реактора.

Во *второй главе* изложена методика экспериментальных исследований и обработки их результатов.

Описан метод измерения кинематической вязкости расплавов, основанный на решении внутренней гидродинамической задачи, в котором рассматриваются затухающие крутильные колебания цилиндрического стаканчика (тигля), заполненного жидким металлом. Значения кинематической вязкости рассчитывали по формуле, полученной Е.Г. Швидковским в приближении слабовязкой жидкости. Автором оптимизированы параметры вискозиметра с тем, чтобы они позволили использовать указанное приближение. Для повышения точности и уменьшения трудоемкости измерений декремента затухания колебаний было создано электронное устройство, позволяющее фиксировать параметры колебаний и записывать их непосредственно в память персонального компьютера для последующей обработки.

Проведенная оценка относительной погрешности определения вязкости дала для нее при доверительной вероятности $P = 0,95$ значение 2,5%. Случайная составляющая этой погрешности, имеющая значение для определения достоверности различных аномалий на температурных зависимостях вязкости при этом не превышает 2 %.

В *третьей главе* приводятся результаты измерения вязкости жидких Pb, Bi, Sn, Ga и In и бинарных расплавов Bi-Pb, Pb-Sn и Ga-In в режимах их нагрева после плавления и последующего охлаждения.

Исследование чистых металлов проводилось, с одной стороны, для проверки достоверности получаемых результатов путем их сравнения с литературными данными, а с другой - для некоторого расширения температурных интервалов измерений. В результате было установлено, что большинство полученных нами данных согласуются с наиболее достоверными литературными. Некоторые расхождения для свинца объясняется отсутствием данных о его химическом составе в проведенных ранее исследованиях и возможным влиянием таких факторов как метод измерений и оксидные пленки на поверхности образцов.

Температурный интервал измерений вязкости для жидкого индия был расширен на 300 К, а для галлия – на 100 К. Результаты измерения вязкости жидких металлов при фиксированных температурах, определенные методом сплайн-интерполяции температурных зависимостей, приведены в табл.2. Поскольку точность наших измерений не уступает точности наиболее достоверных данных по вязкости жидких металлов, мы считаем себя вправе рекомендовать полученные результаты в качестве справочных.

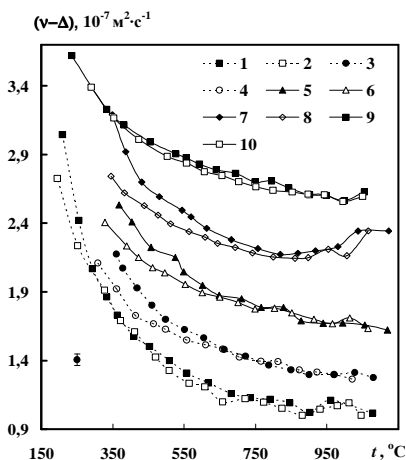


Рис.1. Зависимость от температуры кинематической вязкости расплавов Bi-Pb, богатых висмутом: 1 – 44,5 ат. % Pb нагрев, 2 – 44,5 ат. % Pb охлаждение, 3 – 30 ат. % Pb нагрев (0,3), 4 – 30 ат. % Pb охлаждение (0,3), 5 – 20 ат. % Pb нагрев (0,6), 6 – 20 ат. % Pb охлаждение (0,6), 7 – 10 ат. % Pb нагрев (1), 8 – 10 ат. % Pb нагрев (1), 9 – Bi нагрев (1,6), 10 – Bi охлаждение (1,6); цифры в скобках - величина Δ .

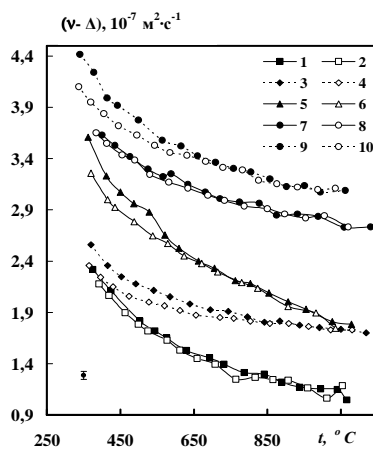


Рис.2. Зависимость от температуры кинематической вязкости расплавов системы Bi-Pb, богатых свинцом: 1 – Pb нагрев, 2 – Pb охлаждение, 3 – 90 ат. % Pb нагрев (0,5), 4 – 90 ат. % Pb охлаждение (0,5), 5 – 80 ат. % Pb нагрев (1,3), 6 – 80 ат. % Pb охлаждение (1,3), 7 – 70 ат. % Pb нагрев (1,8), 8 – 70 ат. % Pb охлаждение (1,8), 9 – 60 ат. % Pb нагрев (2,1), 10 – 60 ат. % Pb охлаждение (2,1); цифры в скобках - величина Δ .

Для сплавов этот вариант экспериментов имел своей целью обнаружение признаков и определение температур их необратимых переходов из метастабильного микрогетерогенного состояния, унаследованного от гетерогенных исходных слитков, в термодинамически устойчивое состояние гомогенного раствора.

На рис.1,2 представлены температурные зависимости кинематической вязкости расплавов Bi-Pb в указанном выше интервале температур, полученные в ходе их нагрева после плавления исходных образцов и последующего охлаждения. При анализе этих кривых обращает внимание их несовпадение (гистерезис вязкости). Для одних составов это явление выражено более ярко, для других - менее отчетливо, но во всех случаях оно превышает погрешность измерений. Исключения составляют лишь состав содержащий 10 ат. % Pb и чистые Bi и Pb.

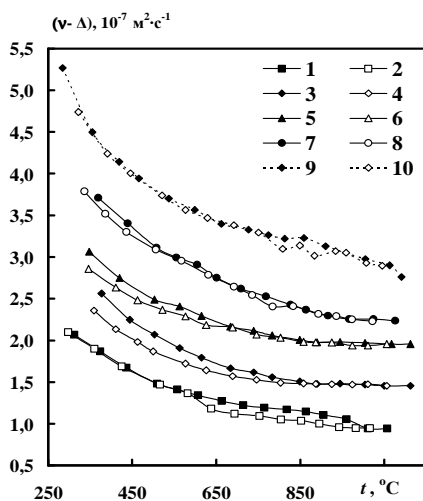


Рис.3 Зависимость от температуры кинематической вязкости расплавов системы Pb-Sn, богатых оловом: 1 – Sn нагрев, 2 – Sn охлаждение, 3 – 94,01 ат. % Sn нагрев (0,5), 4 – 94,01 ат. % Sn охлаждение (0,5), 5 – 87,47 ат. % Sn нагрев (1), 6 – 87,47 ат. % Sn охлаждение (1), 7 – 80,28 ат. % Sn нагрев (0,9), 8 – 80,28 ат. % Sn охлаждение (0,9), 9 – 73,92 ат. % Sn нагрев (1,5), 10 – 73,92 ат. % Sn охлаждение (1,5); цифры в скобках - величина Δ.

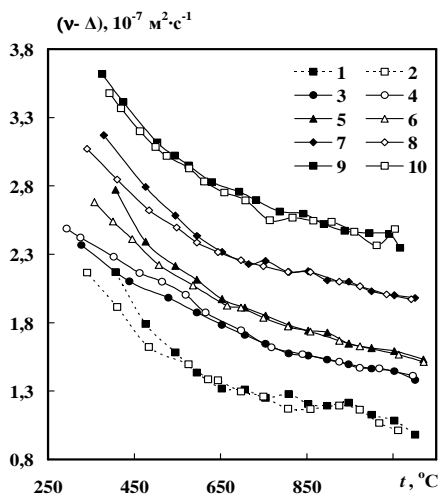


Рис.4 Зависимость от температуры кинематической вязкости расплавов системы Pb-Sn, богатых свинцом: 1 – 63,57 ат. % Sn нагрев, 2 – 63,57 ат. % Sn охлаждение, 3 – 42,79 ат. % Sn нагрев (0,4), 4 – 42,79 ат. % Sn охлаждение (0,4), 5 – 30,37 ат. % Sn нагрев (0,6), 6 – 30,37 ат. % Sn охлаждение (0,6), 7 – 16,24 ат. % Sn нагрев (1), 8 – 16,24 ат. % Sn нагрев (1), 9 – Pb нагрев (1,3), 10 – Pb охлаждение (1,3); цифры в скобках - величина Δ.

На рис.3 представлены температурные зависимости кинематической вязкости расплавов системы Sn-Pb, богатых оловом, а на рис.4 - богатых свинцом. При их анализе, как и в случае с системой Bi-Pb, прежде всего обращает внимание несовпадение кривых нагрева и охлаждения, превышающее погрешность измерений, для всех составов кроме сплава, содержащего 87.47 ат. % Sn.

Следует отметить, что во всех экспериментах с расплавами Pb-Sn кривые охлаждения лежат ниже кривых нагрева. Исключением является, лишь состав, содержащий 16,24 ат. % Sn, для которого наблюдается противоположная ситуация. Температурные зависимости кинематической вязкости системы Ga-In для сплавов, богатых галлием, приведены на рис.5, а на рис.6 - для сплавов, богатых индием. В ходе наших опытов мы пытались выявить признаки необратимых изменений вязкости, связанных с возможным переходом бинарных взаимных растворов галлия и индия из метастабильного микрогетерогенного состояния, унаследованного от исходного кристаллического образца, в состояние истинного раствора.

Вопреки этим ожиданиям, гистерезис вязкости, который мог бы служить индикатором подобных перестроек, обнаружился только при эвтектической концентрации, содержащей 13,19 ат. % In, хотя практически во всех изученных нами ранее эвтектических системах он проявлялся в первую очередь при до- и заэвтектических составах. Возможно, это связано с присутствием в системе чрезвычайно легкоплавкого галлия и с тем обстоятельством, что мы начинали наши измерения после нагрева системы до температуры, превышающей точку его плавления более чем на 100 °C.

Ранее было отмечено, что метастабильная микрогетерогенность расплава является наиболее термически устойчивой при эвтектической концентрации. Именно при таком составе в представленных здесь экспериментах зафиксировано четкое ветвление политем вязкости, полученных при нагреве и охлаждении. Это позволяет связать данный эффект с разрушением метастабильной микрогетерогенности расплава, возможность существования которой при нагреве вплоть до 300 °C (точка ветвления температурных зависимостей вязкости расплава с 13,19 ат. % In) необходимо принимать во внимание при проектировании реакторов, использующих в качестве теплоносителя сплав Ga-In эвтектической концентрации.

Гистерезис вязкости большинства исследованных образцов Bi-Pb и Pb-Sn мы связываем с необратимым разрушением метастабильных микрогетерогенных состояний, унаследованных от гетерогенных шихтовых материалов, т.е. с гомогенизацией расплава. Тогда температуры, соответствующие точкам ветвления зависимостей $\nu(t)$, можно считать температурами, при которых расплавы необратимо переходят в состояние гомогенного раствора, сохраняющееся при последующем охлаждении вплоть до температуры ликвидус.

В пользу такой трактовки говорит отсутствие данного эффекта в расплавах жидких висмута, свинца, галлия и индия, которые имеют гомогенную кристаллическую структуру.

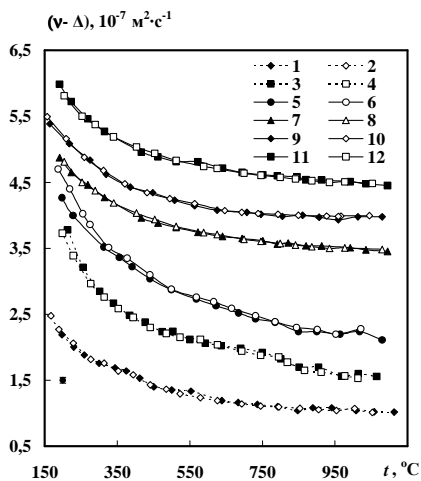


Рис.5. Зависимость от температуры кинематической вязкости расплавов системы Ga-In, богатых галлием: 1 – Ga нагрев, 2 – Ga охлаждение, 3 – 6,33 ат. % In нагрев, 4 – 6,33 ат. % In охлаждение, 5 – 13,19 ат. % In нагрев(1,2), 6 – 13,19 ат. % In охлаждение (1,2), 7 – 20,66 ат. % In нагрев (2,5), 8 – 20,66 ат. % In охлаждение (2,5), 9 – 28,82 ат. % In нагрев (3), 10 – 28,82 ат. % In охлаждение (3); 11 – 37,79 ат. % In нагрев (3,5), 12 – 37,79 ат. % In охлаждение (3,5); цифры в скобках - величина смещения графика по оси ординат Δ .

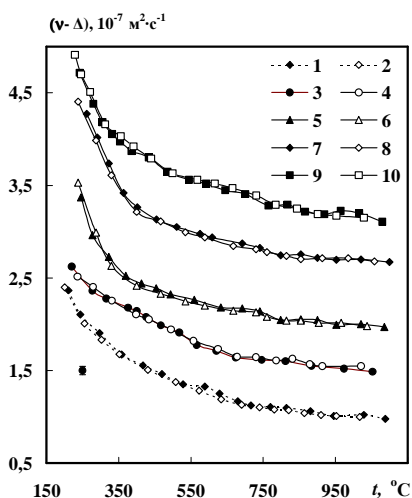


Рис.6. Зависимость от температуры кинематической вязкости расплавов системы Ga-In, богатых индием: 1 – 47,67 ат. % In нагрев, 2 – 47,67 ат. % In охлаждение, 3 – 58,63 ат. % In нагрев (0,5), 4 – 58,63 ат. % In охлаждение (0,5), 5 – 69,04 ат. % In нагрев (1), 6 – 69,04 ат. % In охлаждение (1), 7 – 84,54 ат. % In нагрев (1,7), 8 – 84,54 ат. % In охлаждение (1,7), 9 – In нагрев (2,1), 10 – In охлаждение (2,1); цифры в скобках - величина смещения графика по оси ординат Δ .

Мы полагаем, что после плавления такого слитка первоначально формируется неравновесный гетерогенный расплав, в котором частицы, обогащенные одним из компонентов, взвешены в дисперсионной среде, богатой другим. В ходе эволюции такой системы она постепенно переходит в состояние метастабильного равновесия указанных частиц с окружающим расплавом и при небольших перегревах над ликвидусом может просуществовать в нем несколько суток. В наших опытах, проводимых в условиях систематического изменения температуры, расплав постепенно приближался к границе существования своего метастабильного микрогетерогенного состояния.

Поскольку не было предпринято специальных продолжительных изотермических выдержек при температурах, близких к этим границам, мы, строго говоря, не можем считать точки ветвления кривых вязкости, полученных при нагреве и последующем охлаждении, границами существования метастабильной микрогетерогенности. Поскольку в подавляющем большинстве опытов с расплавами Bi-Pb и Pb-Sn температурные зависимости вязкости, полученные при нагреве образца после плавления, идут выше кривых охлаждения, мы можем использовать гидродинамический подход к оценке объемной доли дисперсных частиц. Согласно этому подходу, объемную долю дисперсных частиц в метастабильной эмульсии φ можно приближенно оценить на основе наших вискозиметрических данных по формуле Эйнштейна:

$$\frac{\eta^*}{\eta} = 1 + 2,5\varphi + 6,2\varphi^2, \quad (1)$$

здесь η^* – динамическая вязкость эмульсии, η – то же для дисперсионной среды. Пренебрегая незначительным изменением плотности d при образовании микроэмульсии, подобное соотношение можно записать и для измеряемой в наших опытах кинематической вязкости ($\nu = \eta / d$). При этом за вязкость дисперсионной среды примем вязкость расплава при его охлаждении от температур, превышающих температуру гомогенизации.

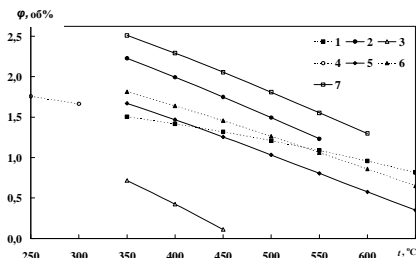


Рис.7 Результаты оценки объемной доли дисперсных частиц ϕ в исследованных расплавах системы Bi-Pb при различных температурах: 1 – 90 ат. % Pb, 2 – 80 ат. % Pb, 3 – 60 ат. % Pb, 4 – 44,5 ат. % Pb, 5 – 30 ат. % Pb, 6 – 20 ат. % Pb, 7 – 10 ат. % Pb.

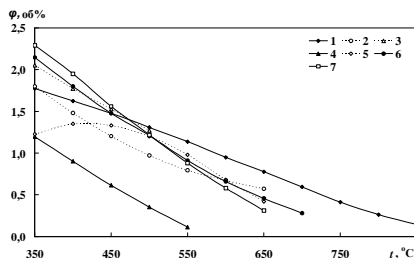


Рис.8 Результаты оценки объемной доли дисперсных частиц ϕ в исследованных расплавах системы Pb-Sn при различных температурах: 1 – 94,02 ат. % Sn, 2 – 87,47 ат. % Sn, 3 – 80,29 ат. % Sn, 4 – 63,58 ат. % Sn, 5 – 42,79 ат. % Sn, 6 – 30,38 ат. % Sn, 7 – 16,24 ат. % Sn.

На рис.7, 8 приведены результаты оценки объемной доли дисперсных частиц в метастабильной микроэмульсии, образующейся при плавлении гетерогенных слитков Bi-Pb и Pb-Sn при различных температурах. Из их анализа видно, что вблизи температуры ликвидус значения ϕ лежат в пределах 0,1 – 2,5 об. %, что оправдывает применение формулы Эйнштейна, полученной для разбавленных эмульсий. При приближении к температуре гомогенизации объемная доля дисперсных частиц в микрогетерогенном расплаве постепенно убывает до нуля.

Поскольку температуры этого перехода (от 310 до 770 °C) вполне могут реализовываться в процессе эксплуатации ядерного реактора с жидкометаллическим теплоносителем, по крайней мере при возникновении нештатных ситуаций, возможность необратимого изменения строения расплава и, следовательно, его теплофизических свойств при указанных температурах надо иметь в виду при проектировании и эксплуатации АЭС.

В *четвертой главе* приводятся температурные и концентрационные зависимости вязкости и энергии активации вязкого течения для исследованных сплавов Bi-Pb, Pb-Sn и Ga-In, находящихся в состоянии устойчивого термодинамического равновесия. Мы считаем, что в таком состоянии расплав находится при охлаждении от верхней температуры опытов, результаты которых представлены на рис.1-6. В обычных условиях эксплуатации теплоноситель, который не перегревали существенно над ликвидусом и не подвергали каким-либо дополнительным

гомогенизирующим воздействиям, необратимо переходит в гомогенное состояние по истечении времени, не превышающего 3-4 суток.

Первое, что обращает внимание при анализе экспериментальных кривых (рис.6-11) - это их близость к экспоненциальным зависимостям:

$$\nu = \nu_0 \cdot \exp\left(\frac{E}{RT}\right), \quad (2)$$

где ν_0 – постоянная исследуемого вещества, E – энергия активации вязкого течения, представляющая собой энергию, необходимую для перехода частицы или системы частиц из одного положения равновесия в другое, R – универсальная газовая постоянная, T – термодинамическая температура. Поэтому на начальном этапе обработки экспериментальных данных их аппроксимировали экспоненциальными функциями (2). Эти зависимости можно переписать в виде:

$$\ln \nu = \ln \nu_0 + \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T}, \quad (3)$$

Построив графики зависимости $\ln \nu = f(1/T)$, определяли энергию активации вязкого течения E и константу ν_0 (см. табл.1).

Методом кубической сплайн интерполяции кривых $\nu(T)$, соответствующих режимам охлаждения, рассчитали значения вязкости исследованных расплавов при фиксированных температурах. Результаты приведены в табл.2.

Таблица 1.

Значения энергии активации вязкого течения E и постоянной ν_0 в формуле (1) для расплавов Bi-Pb, Pb-Sn и Ga-In с различным содержанием компонентов.

Система Bi-Pb		
x_{Bi} , ат. %	E , Дж·моль ⁻¹	ν_0 , 10 ⁻⁷ м ² ·с ⁻¹
0	7434	0,56
10	8280	0,55
20	8200	0,47
30	6922	0,52
40	6632	0,54
55,5	5975	0,56
70	5147	0,60
80	4785	0,70
90	3585	0,82
100	4896	0,61
Система Pb-Sn		
x_{Sn} , ат. %	E , Дж·моль ⁻¹	ν_0 , 10 ⁻⁷ м ² ·с ⁻¹
0,00	7434	0,56
16,24	3105	0,73
30,38	3552	0,62
42,79	2546	0,64
63,58	3028	0,51
73,93	3244	0,56
80,29	3386	0,55
87,47	3105	0,49
94,02	3134	0,53
100	3030	0,42
Система Ga-In		
x_{Ga} , ат. %	E , Дж·моль ⁻¹	ν_0 , 10 ⁻⁷ м ² ·с ⁻¹
0	6440	0,58
13,9	6896	0,49
15,46	5106	0,49
30,96	5106	0,63
41,37	5503	0,58
52,33	5366	0,59
63,21	5177	0,57
71,18	5351	0,59
79,34	7481	0,52
93,67	5096	0,99
100	4883	0,64

Таблица 2.

Кинематическая вязкость расплавов системы Pb-Sn при фиксированных значениях температуры, $10^{-7} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$

Состав \ T, °C	200	250	300	350	400	450	500	550	600	650	700	750	800	850	900	950	1000	1050	1100
Bi	-	-	-	1,60	1,48	1,38	1,29	1,23	1,17	1,13	1,09	1,07	1,05	1,03	1,02	1,00	0,99	0,97	0,94
Bi-10 ат. % Pb	-	-	-	1,70	1,61	1,52	1,43	1,36	1,30	1,24	1,20	1,17	1,15	1,15	1,16	1,18	1,23	1,28	1,36
Bi-20 ат. % Pb	-	-	-	1,73	1,61	1,51	1,42	1,35	1,30	1,25	1,22	1,19	1,16	1,14	1,12	1,10	1,08	1,05	1,01
Bi-30 ат. % Pb	-	-	-	1,65	1,51	1,41	1,32	1,25	1,20	1,16	1,13	1,11	1,09	1,07	1,04	1,01	0,97	0,92	0,84
Bi-44,5 ат. % Pb	-	-	-	1,81	1,62	1,47	1,34	1,25	1,18	1,13	1,10	1,08	1,07	1,07	1,06	1,06	1,05	1,02	0,99
Bi-60 ат. % Pb	-	-	-	1,92	1,77	1,64	1,52	1,43	1,35	1,28	1,22	1,18	1,14	1,10	1,07	1,04	1,00	0,97	0,92
Bi-70 ат. % Pb	-	-	-	1,97	1,80	1,65	1,53	1,43	1,35	1,28	1,22	1,18	1,14	1,10	1,07	1,04	1,01	0,97	0,92
Bi-80 ат. % Pb	-	-	-	2,01	1,79	1,61	1,45	1,31	1,20	1,10	1,02	0,94	0,86	0,79	0,71	0,63	0,53	0,41	0,28
Bi-90 ат. % Pb	-	-	-	1,87	1,74	1,63	1,54	1,47	1,42	1,38	1,35	1,33	1,32	1,30	1,29	1,28	1,26	1,23	1,20
Pb	-	-	-	2,34	2,14	1,95	1,80	1,67	1,55	1,46	1,38	1,32	1,27	1,23	1,20	1,18	1,15	1,13	1,11
Ga	2,97	2,54	2,18	1,88	1,64	1,46	1,32	1,21	1,15	1,10	1,08	1,07	1,07	1,07	1,06	1,04	1,01	0,94	0,85
Ga-6,32 ат. % In	3,61	3,23	2,91	2,65	2,45	2,29	2,16	2,07	2,00	1,95	1,91	1,87	1,83	1,78	1,71	1,62	1,49	1,33	1,12
Ga-13,18 ат. % In	3,31	2,91	2,57	2,28	2,04	1,84	1,68	1,55	1,44	1,36	1,30	1,24	1,20	1,16	1,12	1,07	1,01	0,94	0,84
Ga-20,65 ат. % In	2,27	2,05	1,86	1,69	1,55	1,44	1,34	1,27	1,21	1,16	1,12	1,10	1,07	1,06	1,04	1,02	1,00	0,98	0,94
Ga-28,82 ат. % In	2,21	1,96	1,75	1,57	1,42	1,31	1,22	1,15	1,10	1,06	1,04	1,03	1,02	1,02	1,01	1,00	0,99	0,96	0,92
Ga-37,78 ат. % In	2,28	2,05	1,85	1,69	1,55	1,44	1,34	1,27	1,21	1,16	1,13	1,10	1,08	1,06	1,04	1,02	0,99	0,96	0,92
Ga-47,67 ат. % In	2,33	2,09	1,89	1,71	1,57	1,45	1,35	1,27	1,21	1,17	1,13	1,10	1,08	1,06	1,04	1,02	0,99	0,95	0,89
Ga-58,62 ат. % In	2,14	1,98	1,84	1,71	1,60	1,50	1,41	1,34	1,27	1,22	1,17	1,13	1,10	1,07	1,05	1,03	1,02	1,00	0,99
Ga-69,03 ат. % In	2,69	2,29	1,96	1,70	1,50	1,34	1,23	1,16	1,11	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,08	1,04	0,98	0,89	0,75
Ga-84,53 ат. % In	2,97	2,54	2,18	1,88	1,64	1,46	1,32	1,21	1,15	1,10	1,08	1,07	1,07	1,07	1,06	1,04	1,01	0,94	0,85
In	2,92	2,56	2,26	2,01	1,81	1,65	1,53	1,44	1,37	1,32	1,28	1,25	1,23	1,20	1,16	1,11	1,03	0,93	0,80
Sn	-	-	-	1,92	1,77	1,63	1,51	1,40	1,30	1,21	1,14	1,08	1,03	1,02	1,01	0,99	0,98	0,97	0,97
Pb-94,01 ат. % Sn	-	-	-	1,83	1,68	1,54	1,42	1,31	1,22	1,14	1,08	1,03	1,00	0,99	0,97	0,97	0,96	0,94	0,93
Pb-87,47 ат. % Sn	-	-	-	1,80	1,67	1,55	1,44	1,34	1,25	1,17	1,10	1,05	1,00	0,97	0,95	0,94	0,94	0,95	0,97
Pb-80,29 ат. % Sn	-	-	-	2,79	2,59	2,41	2,25	2,09	1,96	1,84	1,73	1,64	1,56	1,49	1,44	1,41	1,39	1,38	1,37
Pb-73,92 ат. % Sn	-	-	-	2,98	2,76	2,57	2,39	2,22	2,07	1,94	1,83	1,74	1,66	1,59	1,55	1,52	1,51	1,50	1,50
Pb-63,57 ат. % Sn	-	-	-	2,07	1,92	1,79	1,66	1,55	1,45	1,36	1,28	1,21	1,16	1,12	1,08	1,06	1,05	1,05	1,04
Pb-42,79 ат. % Sn	-	-	-	1,98	1,88	1,78	1,68	1,59	1,51	1,43	1,36	1,30	1,24	1,19	1,14	1,10	1,06	1,04	1,01
Pb-30,37 ат. % Sn	-	-	-	2,06	1,92	1,79	1,68	1,57	1,46	1,37	1,29	1,21	1,14	1,08	1,03	0,99	0,96	0,93	0,91
Pb-16,24 ат. % Sn	-	-	-	2,00	1,86	1,74	1,63	1,53	1,44	1,36	1,29	1,22	1,17	1,13	1,10	1,08	1,07	1,07	1,06
Pb	-	-	-	2,34	2,14	1,95	1,80	1,67	1,55	1,46	1,38	1,32	1,27	1,23	1,20	1,18	1,15	1,13	1,11

Поскольку в литературе равноценные по точности данные имеются для вязкости только чистых компонентов и сплавов Bi-Pb и Pb-Sn эвтектической концентрации, приведенные в этой таблице результаты можно рекомендовать к использованию в качестве справочных данных при анализе работы реакторов с жидкометаллическими теплоносителями.

Используя значения, приведенные в табл.2, построили изотермы кинематической вязкости систем Bi-Pb, Ga-In, Pb-Sn приведенные на рис.9-11.

При анализе этих кривых обращает внимание их немонотонный характер с отчетливыми экстремумами.

Используя параметры, приведенные в табл.1, построили концентрационные зависимости энергий активации для систем Bi-Pb, Pb-Sn и Ga-In приведены на рис.12, 13, 14 соответственно.

Согласно представлениям Н.С. Курнакова, сохранение в расплавах различных атомных группировок должно проявляться в виде аномалий на изотермах их структурно-чувствительных свойств, в частности вязкости. Обычно на изотермах вязкости вблизи соответствующих стехиометрических составов фиксируются максимумы, которые при повышении температуры уменьшаются по абсолютной величине и часто сдвигаются в сторону менее вязкого компонента.

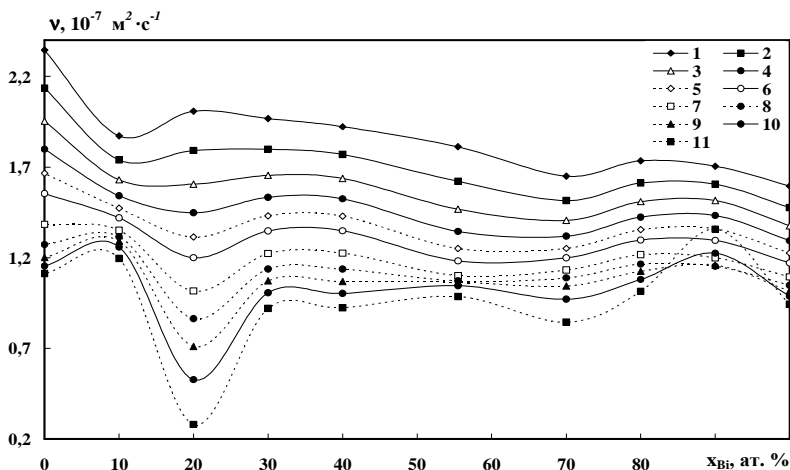


Рис.9. Концентрационные зависимости кинематической вязкости расплавов Bi-Pb: 1 – 350 °С, 2 – 400 °С, 3 – 450 °С, 4 – 500 °С, 6 – 550 °С, 7 – 600 °С, 8 – 700 °С, 9 – 800 °С, 10 – 900 °С, 11 – 1000 °С.

$\nu, 10^{-7} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$

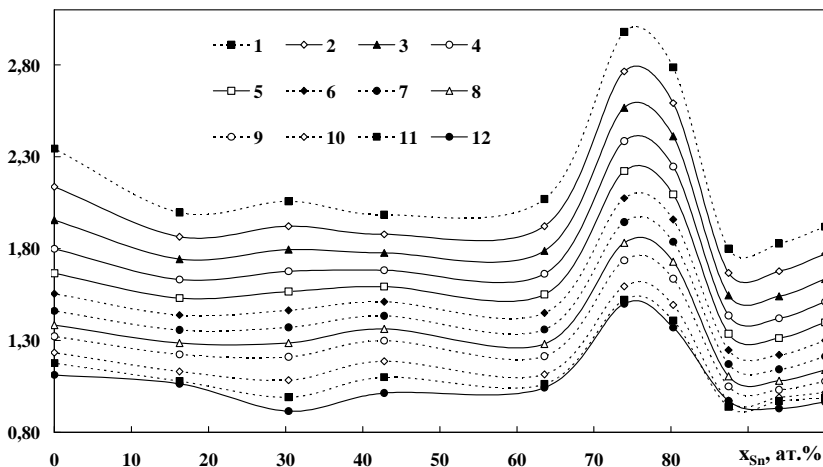


Рис.10. Концентрационные зависимости кинематической вязкости расплавов Pb-Sn: 1 – 350 °C, 2 – 400 °C, 3 – 450 °C, 4 – 500 °C, 5 – 550 °C, 6 – 600 °C, 7 – 650 °C, 8 – 700 °C, 9 – 800 °C, 10 – 900 °C, 11 – 1000 °C, 12 – 1100 °C.

$\nu, 10^{-7} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$

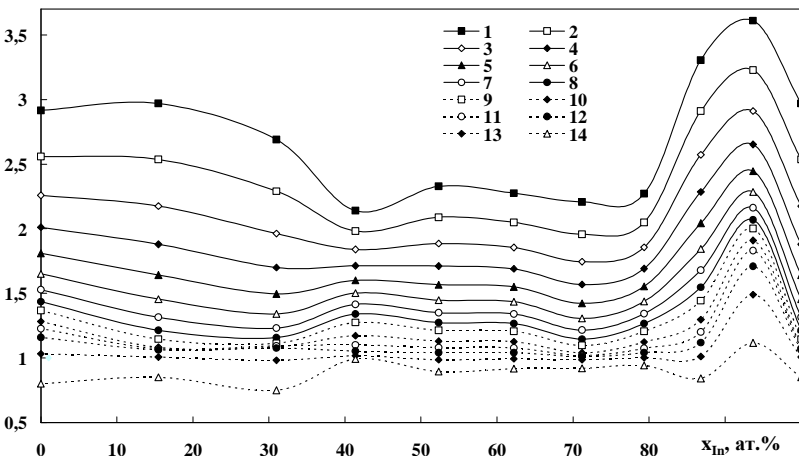


Рис.11. Концентрационные зависимости кинематической вязкости расплавов Ga-In: 1 – 200 °C, 2 – 250 °C, 3 – 300 °C, 4 – 350 °C, 6 – 400 °C, 7 – 450 °C, 8 – 500 °C, 9 – 600 °C, 10 – 700 °C, 11 – 800 °C, 12 – 900 °C, 13 – 1000 °C, 14 – 1100 °C.

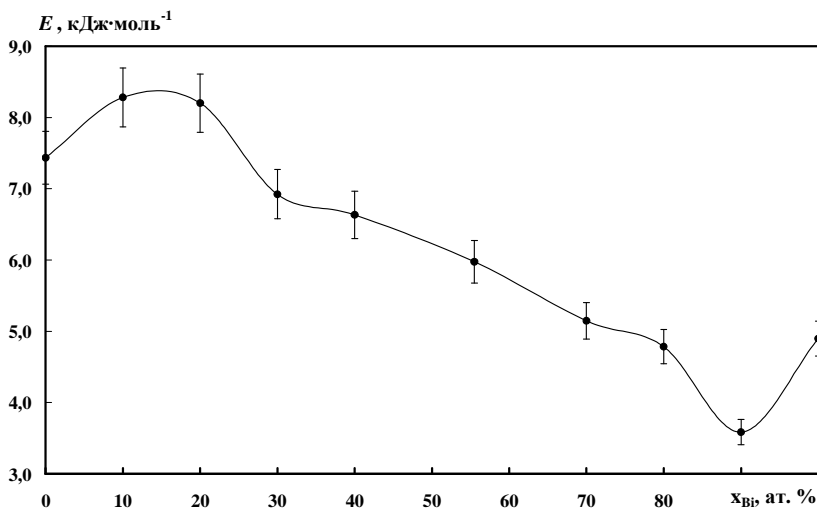


Рис.12. Концентрационная зависимость энергии активации вязкого течения расплавов Bi-Pb

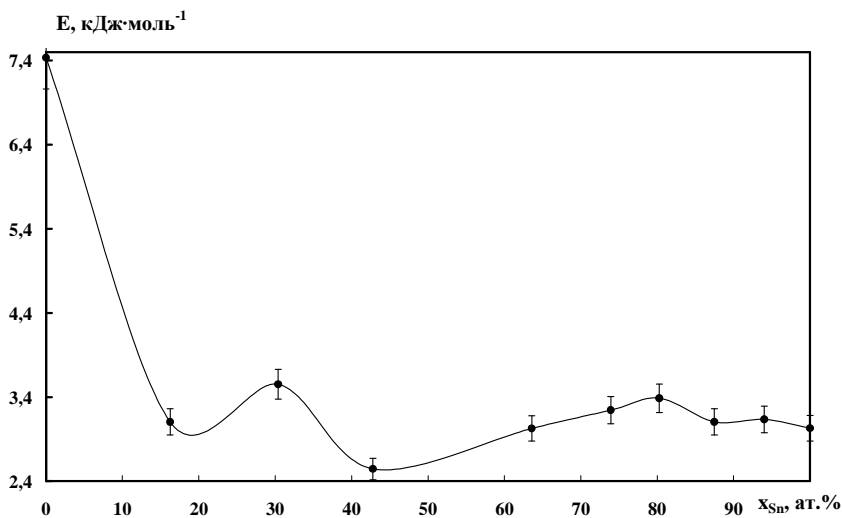


Рис.13. Концентрационная зависимость энергии активации вязкого течения расплавов Pb-Sn

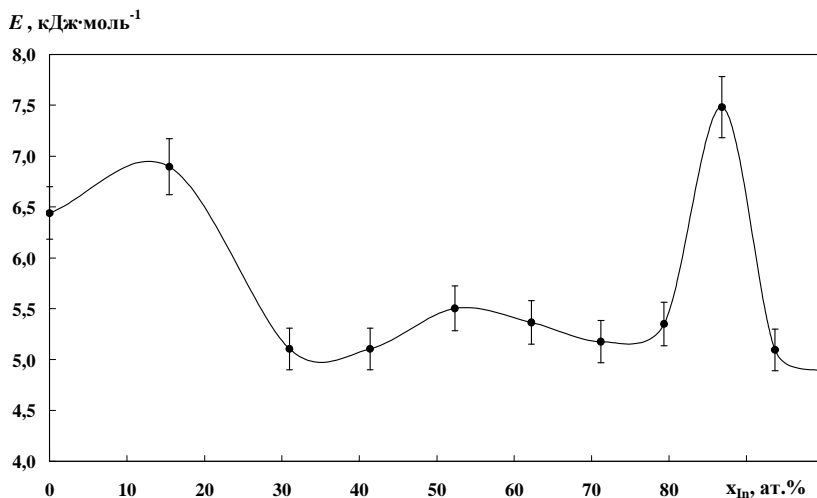


Рис.14. Концентрационная зависимость энергии активации вязкого течения расплавов Ga-In

Однако в исследованных нами системах не обнаружено существования интерметаллических соединений. К тому же в системе Bi-Pb нами выявлен не максимум, а, наоборот, минимум вязкости.

Возможно, более приемлемое объяснение существования отмеченных нами экстремумов содержится в работе Д. Кима, который показал, что в растворах плотность электронных состояний на уровне Ферми $N(E_F)$ весьма чувствительна к количеству атомов различного сорта в первой координационной сфере вокруг атома любого компонента. При составах, соответствующих изменению числа односортовых атомов в этой сфере на единицу, величина $N(E_F)$ испытывает возмущения. Плотность фермиевских состояний определяет не только электроночувствительные свойства атомов, но и потенциалы их взаимодействия с соседями, а значит, их вязкостные свойства. В нашем случае наиболее выразительные особенности на изотермах зафиксированы при концентрациях одного из компонентов, близких к 10 и 20 ат. %, что можно связать с указанным изменением числа односортовых атомов в первой координационной сфере на единицу.

Таким образом, проведенные нами исследования кинематической вязкости расплавленных систем Bi-Pb, Pb-Sn и Ga-In в термодинамически устойчивых состояниях, во-первых, существенно расширили концентрационный и

температурный диапазоны справочных данных, необходимых для расчета динамики течения этих расплавов по каналам различных технологических устройств. Кроме того, выявленные в данном исследовании экстремумы на изотермах вязкостных характеристик указанных систем необходимо принимать во внимание при определении оптимальных концентраций циркулируемого сплава.

Основные результаты и выводы диссертационной работы:

1. Модернизирована установка по измерению кинематической вязкости методом затухающих крутильных колебаний цилиндрического тигля с исследованным расплавом с целью повышения чувствительности и точности определения декремента затухания. В условиях оптимизированных параметров подвесной системы расплавы Bi-Pb, Pb-Sn и Ga-In классифицированы как слабовязкие жидкости. Усовершенствованная система регистрации декремента затухания колебаний существенно уменьшила случайную составляющую погрешности его определения и позволила свести к минимуму трудоемкость не только самого эксперимента, но и последующей обработки его результатов.
2. Измерены температурные зависимости кинематической вязкости расплавов систем Bi-Pb, Pb-Sn и Ga-In в ходе нагрева образцов после плавления до 1100 °С и при последующем охлаждении. По точкам ветвления указанных кривых определены температуры необратимого перехода расплавов из метастабильного микрогетерогенного состояния в состояние истинного раствора.
3. Для большинства исследованных сплавов обнаружено ветвление температурных зависимостей кинематической вязкости, полученных при нагреве и последующем охлаждении (гистерезис вязкости); автор связывает данный эффект с необратимым переходом расплава из метастабильного микрогетерогенного состояния в состояние истинного раствора (гомогенизацией расплава). По точкам ветвления температурных зависимостей определены температуры перехода расплава в гомогенное состояние. В гидродинамическом приближении оценена объемная доля

дисперсных частиц в микрогетерогенных расплавах Bi-Pb и Pb-Sn при различных температурах.

4. По полученным экспериментальным кривым методом кубической сплайн-интерполяции рассчитаны значения вязкости при фиксированных температурах (с шагом 50 °C), которые могут быть использованы в качестве справочных данных при конструировании теплообменных аппаратов ЯЭУ.
5. Построены изотермы вязкости изученных систем, а также концентрационные зависимости энергии активации вязкого течения; на них отмечен ряд особенностей, которые необходимо принимать во внимание при определении оптимальных концентраций циркулируемого сплава.

Основные результаты работы опубликованы:

1. **Popel Pjotr Physical properties of heavy liquid-metal coolants in a wide temperature range** [Текст] / Pjotr Popel, Sergey Stankus, Alexandre Mozgovoy, Rashid Khairulin, Michail Pokrasin, Denis Yagodin, Natalja Konstantinova, Alexandre Borisenko and Mikhail Guzachev / XIV Liquid and Amorphous Metals Conference, Rome 11-16 july 2010, "Sapienza" – University of Rome. – P.104.
2. **Гузачев М.А. Температурные зависимости кинематической вязкости и скорости ультразвука жидких висмута, свинца и их сплавов** [Текст] М.А.Гузачев, Н.Ю.Константинова, А.В. Борисенко, Д.А. Ягодин, В.В. Филлипов, П.С. Попель, А.Г. Мозговой / Тезисы докладов межотраслевого семинара «Тяжелые жидкометаллические теплоносители в быстрых реакторах» / Сборник тезисов межотраслевого семинара «Тяжелые жидкометаллические теплоносители в быстрых реакторах (Теплофизика-2010)» / Обнинск: ГНЦ РФ-ФЭИ. – 2010. – С.64-66.
3. **Гузачев М.А. Температурные зависимости кинематической вязкости и скорости ультразвука жидких висмута, свинца и их сплавов** [Текст] М.А.Гузачев, Н.Ю.Константинова, А.В. Борисенко, Д.А. Ягодин, В.В. Филлипов, П.С. Попель, А.Г. Мозговой / Сборник трудов межотраслевого семинара «Тяжелые жидкометаллические теплоносители в быстрых реакторах» на CD / Обнинск: ГНЦ РФ-ФЭИ. – 2010.
4. **Гузачев М.А. Температурные зависимости кинематической вязкости жидких галлия, индия и их сплавов** [Текст] / М.А. Гузачев, Н.Ю. Константинова, П.С.Попель, А.Г. Мозговой / Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов: Труды X Российского семинара / Под общей ред. Б.С. Воронцова. – Курган: Изд-во Курганского гос. ун-та, 2010 – С. 105-106.
5. **Guzachev M. Experimental research of viscosity temperature dependences of molten bismuth, lead and their eutectic alloy (Bi-55.5at.%Pb) range** [Текст] M. Guzachev and N. Konstantinova / XIV Liquid and Amorphous Metals Conference, Rome 11-16 july 2010, "Sapienza" – University of Rome. – P.184.

6. **Гузачев М.А. Исследование кинематической вязкости жидкометаллических теплоносителей для реакторов на быстрых нейтронах** [Текст] М.А. Гузачев, Н.Ю.Константинова, П.С. Попель, А.Г. Мозговой / Тезисы XIII Российской конференции по теплофизическим свойствам веществ, 28 июня – 1 июля 2011 г. – Новосибирск, 2011– С.215-216.
7. **Гузачев М.А. Исследование кинематической вязкости жидкометаллических теплоносителей для реакторов на быстрых нейтронах** [Текст] М.А. Гузачев, Н.Ю.Константинова, П.С. Попель, А.Г. Мозговой / Труды XIII Российской конференции по теплофизическим свойствам веществ, 28 июня – 1 июля 2011 г. – Новосибирск, 2011. – 1 CD-ROM. – ISBN 978-5-89017-030-9.
8. **Гузачев М.А. Кинематическая вязкость жидкометаллических теплоносителей для реакторов на быстрых нейтронах** [Текст] М.А. Гузачев, Н.Ю.Константинова, П.С. Попель / Сборник тезисов VI Всероссийской научно-технической конференции «Физические свойства металлов и сплавов», 17-19 октября 2011 г. – Екатеринбург: УрФУ – 2011. – С.94.
9. **Гузачев М.А. Исследование кинематической вязкости жидких олова свинца и их взаимного эвтектического сплава** [Текст] М.А. Гузачев, Н.Ю.Константинова, П.С. Попель, А.Г. Мозговой / Труды XIII Российской конференции «Строение металлических и шлаковых расплавов». Т.2. Экспериментальное изучение жидких и аморфных металлических систем. Екатеринбург: УрО РАН. – 2011. – С.19-20.
10. **Гузачев М.А. Кинематическая вязкость расплавов свинец-висмут и галлий-индий** [Текст] М.А. Гузачев, Н.Ю.Константинова, П.С. Попель, А.Г. Мозговой / Труды XIII Российской конференции «Строение металлических и шлаковых расплавов». Т.2. Экспериментальное изучение жидких и аморфных металлических систем. Екатеринбург: УрО РАН, 2011. – С. 107-110.
11. **Popel Pjotr Physical properties of heavy liquid-metal coolants in a wide temperature range** [Текст] / Pjotr Popel, Sergey Stankus, Alexandre Mozgovoy, Rashid Khairulin, Michail Pokrasin, Denis Yagodin, Natalja Konstantinova, Alexandre Borisenko and Mikhail Guzachev / EPJ Web of Conferences – Vol. **15**, 01014. – 2011.
12. **Гузачев М.А Температурные зависимости кинематической вязкости висмута, свинца и их взаимных расплавов** [Текст] / М.А. Гузачев, Н.Ю. Константинова, П.С. Попель, А.Г. Мозговой / Теплофизика и аэромеханика, 2011. – Том 18. – No.3. – С.485-491.

Подписано в печать 01.02.12. Формат 60 × 84 ¹/₁₆
 Бумага для множ. апп. Гарнитура «Таймс». Печать на ризографе.
 Усл. печ. л. 1,0. Тираж 120 экз. Заказ

Оригинал макет подготовлен в Институте физики и технологии
 Отпечатано в отделе множительной техники
 Уральского государственного педагогического университета
 620017 Екатеринбург, пр. Космонавтов, 26
 E-mail: psy-uspu@mail.ru